

### **Kohlenstofffaser-verstärkter Koks aus dem Delayed Coker**

Die Erfindung betrifft einen kohlenstofffaser-verstärkten Koks, vorzugsweise Nadelkoks, der durch gemeinsames Verkoken des Gemisches eines kleinen Anteils  
5 geschnittener Kohlenstofffasern und von viskosen Raffinerie-Rückständen oder von Steinkohlenteeren und -pechen entstand.

Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen kohlenstofffaser-verstärkten Kokse in polygranularen Kohlenstoffkörpern für  
10 verschiedene Anwendungen. Unter polygranularen Kohlenstoffkörpern sind amorphe oder graphitische Kohlenstoffmaterialien zu verstehen, welche mindestens 70Gew.-% Kohlenstoff enthalten. Zu diesen polygranularen Kohlenstoffkörpern zählen Kohlenstoffelektroden und deren Verbindungsstücke, sogenannte Nippel, die im verschraubten Zustand als Strang zum Erschmelzen von z.B. Elektrostahl eingesetzt  
15 werden, dazu zählen Feinkorngraphite für unterschiedliche mechanische und elektrische Anwendungen sowie Graphite für die Anwendung in Kernreaktoren, in Hochöfen sowie als Kathoden und Anoden für die Aluminium-Schmelzflusselektrolyse.

Die Nutzung der interessanten Eigenschaften von Kohlenstofffasern zur Verbesserung  
20 der Eigenschaften von künstlich hergestellten Kohlenstoffkörpern ist seit Jahrzehnten bekannt. Seit den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts gibt es auch entsprechende Patentschriften. Zu dieser Zeit waren die Preise der Kohlenstofffasern noch sehr hoch, so dass die wirtschaftliche Bedeutung von mit Kohlenstofffasern verstärkten künstlich hergestellten Kohlenstoffkörpern gering war. Mit sinkenden Preisen der  
25 Kohlenstofffasern änderte sich dies und die Zahl der Patentschriften zu o. g. Thema stieg. Im Folgenden werden einige Patentschriften zum Stand der Technik, insbesondere der Kohlenstofffasern enthaltenden Graphitelektroden und vorzugsweise deren Verbindungsstücke (Nippel) behandelt.

30 Es sind unterschiedliche Typen von Fasern verwendet worden:

1. Kohlenstofffasern auf der Basis von PAN (Polyacrylnitril), auf der Basis von Mesophasen-Pech und auf der Basis von isotropem Pech.
2. Oxidierte PAN-Fasern (Definition siehe unten), siehe deutsche Offenlegungsschrift OS 26 59 374 mit Prioritätsdatum 31.12.1975.
- 5 3. Organische Rohfasern wie PAN-Fasern oder Zellulosefasern, siehe Ansprüche 1 und 2 von DD 295 621, erteilt am 27.10.1983.

Die genannten Fasertypen wurden in unterschiedlicher textiler Aufmachung in die Rezepturen gegeben, z. B. hatten die Faserstränge unterschiedliche Filamentzahlen.

10 Neben dem Fasertyp und der textilen Aufmachung war die Art des Einbringens der Fasern in die grüne Mischung für Graphitelektroden und zugehörigen Nippel ein wesentliches Merkmal.

15 Zu den unterschiedlichen Arten des Einbringens der Fasern werden die folgenden Schriften zitiert:

- Das US-Patent Nr. 4,998,709 ist zu nennen, weil es im Zusammenhang mit kohlenstofffaserhaltigen Elektroden bzw. Nippeln in anderen Schriften zitiert wird. In diesem am 12.03.1991 erteilten Patent wird beschrieben, dass 8 bis 20 Gew.-% Kohlenstofffasern eingemischt wurden. Als Fasertypen wurden solche genannt, die auf Pech, insbesondere Mesophasenpech basieren. Es waren aber auch Fasern auf der Basis von PAN möglich. In der Beschreibung wurde keine Technik zum Einmischen der Fasern angegeben, auch nicht im Beispiel.
- 20
- 25 Das am 27.08.2002 erteilte US-Patent Nr. 6,440,563 behandelt Kohlenstoffnippel, die aus einer Mischung von calziniertem Koks, Pech und Kohlenstofffasern auf der Basis von Mesophasenpech hergestellt wurden. Der Anteil der Kohlenstofffasern wurde mit 0,5 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf 100 Teile Koks im Anspruch 2 angegeben. In Beispiel 1, Spalte 5, Zeilen 43ff wird die Art des Einbringens der Fasern beschrieben. In einem
- 30 Zylindermischer wurden zunächst Koks, Bindepech, Kohlenstofffasern und andere Bestandteile zusammengegeben. Dazu ist zu wissen, dass ein solches Bindepech etwa

bei 80 C erweicht und bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt. Die bei Raumtemperatur granulare Gesamtmischung wurde dann innerhalb von einer Stunde auf 160°C aufgewärmt und nach mäßiger Abkühlung bei 110°C als massiver Strang extrudiert, aus dem die Nippel hergestellt wurden.

5

Das am 28.05.2002 erteilte US-Patent mit der Nr. 6,395,220 behandelt die Herstellung eines Kohlenstofffasern enthaltenden Bindepeches. Dieses Gemisch wurde zur Fertigung von Kohlenstoffkörpern verwendet, die eine im wesentlichen homogene Verteilung von zufallsorientierten Kohlenstofffasern aufwiesen. Die Besonderheit dieser Technik war es, eine Vormischung aus flüssigem Pech und Kohlenstofffasern herzustellen, die als solche zu den Trockenstoffen dazugegeben wurde.

10

Trotz der unterschiedlichen Arten des Einbringens der Fasern in die Gesamtmischungen haben die drei zitierten Schriften die folgenden Verfahrensschritte zur Herstellung von Kohlenstoffkörpern gemeinsam:

15

1. Mischen der Rohstoffe, 2. Formgeben, 3. thermische Behandlung usw..

Das bedeutet:

20

1. In jedem der drei Fälle wurde die Kohlenstofffaser in das Bindemittel der Gesamtmischung eingebunden. Die Auswahl des Bindemittels erfolgte nicht unter dem Gesichtspunkt des optimalen Zusammenwirkens der Kohlenstofffaser mit diesem Bindemittel sondern sie erfolgte z. B. unter den Gesichtspunkten der günstigsten Verarbeitbarkeit der grünen Mischung, der relativ besten elektrischen Leitfähigkeit des verkauften Produktes, der Preiswürdigkeit des Bindepeches und vieler anderer Argumente.

25

Nach der thermischen Behandlung lag das Bindemittel als verkokter Feststoff vor, der vorn in die Gesamtmischung eingesetzten Koks verschieden ist.

30

2. Das die Kohlenstofffasern nach dem Einmischen mehr oder weniger vollständig umgebende Bindemittel schrumpfte während des Verkokens unter einem Masseverlust von 40 bis 50 Prozent. Ob diese Schrumpfung bezogen auf die einzelne Kohlenstofffaser radial oder achsparallel erfolgte, ob Risse in diesem

Bindemittel auftraten, ob die Haftung des Bindemittels zur Faser erhalten blieb oder verloren ging, hing von den Verfahrensbedingungen, von der Rezepturzusammensetzung, von der Wechselwirkung zwischen Faseroberfläche und Bindemittel während der verschiedenen thermischen Abbaustufen und anderem ab.

5 Aus diesen Zusammenhängen war abzulesen, dass das Verkokungsverfahren und die sich anschließende Graphitierung nicht auf das optimale Zusammenwirken der Kohlenstofffaser mit diesem Bindemittel abgestellt war, vielmehr war die Art der thermischen Prozesse und deren Durchführung z. B. durch die zur Verfügung stehenden Anlagen, deren Wirtschaftlichkeit, durch Menge und Art der Abgase und

10 viele andere Argumente bestimmt.

Die durch die Schrumpfung bedingt gute Einbindung der Kohlenstofffaser in das verkokte Bindemittel bewirkte eine bedingt gute Verstärkung des Kohlenstoffkörpers und damit eine bedingt gute Eigenschaftsverbesserung des Kohlenstoffkörpers.

- 15 3. Die Kohlenstofffaser befand sich neben dem Kokskorn, das den überwiegenden Anteil der Gesamtmischung ausmachte.

Das am 05.05.1976 erteilte britische Patent Nr. 1434824 erwähnt eine andere Art des Einbringens der Fasern in den Kohlenstoffkörper. Auf Seite 1, Zeilen 81 bis 90 wird

20 pauschal angegeben, dass die Kohlenstofffasern zum verkokbaren Rohstoff für die Herstellung der calzinierten Kokskörnung gegeben werden können. Auf diese Weise bildete sich der Koks um die Kohlenstofffasern und das einzelne Kokskorn wurde durch die Kohlenstofffaser verstärkt. Ein Kohlenstoffkörper konnte nun aus Rezepturen hergestellt werden, die entweder nur mit Kohlenstofffasern verstärkte Kokse enthielten,

25 oder die anteilig mit Kohlenstofffasern verstärkte Kokse enthielten.

In diesem Patent wurden keine Details genannt, mit welcher Art Rohstoff für die Herstellung der calzinierten Kokskörnung gearbeitet wurde und mit welchem Verfahren dieser Rohstoff für die Herstellung der calzinierten Kokskörnung in Koks umgesetzt wurde. Wie oben anhand der Einbindung der Kohlenstofffaser in das zu verkokende

30 Bindemittel dargestellt wurde, waren die Auswahl des Rohstoffes und die Auswahl des

Verfahrens zum Herstellen eines mit Kohlenstofffasern verstärkten Kokses für das Ergebnis der Verstärkungswirkung wesentlich.

Die Herstellung polygranularer Kohlenstoffkörper beruhte auf Rezepturen, deren  
5 mengenmäßig bedeutendster Anteil Koks ist. Dieser Rezepturbestandteil bestimmte wesentlich die Eigenschaften der polygranularen Kohlenstoffkörper, womit  
Eigenschaftsverbesserungen dieser Körper an Verbesserungen des Kokses geknüpft waren. Entsprechend hatten die Hersteller bei der Produktion von Kohlenstoffkörpern  
neben den verfahrenstechnischen Optimierungen auf gute Eigenschaften der Kokse  
10 geachtet.

In den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde zum ersten Mal in der  
Verkokungseinrichtung einer Raffinerie Nadelkoks erzeugt. Man fand für dieses  
Produkt ein Anwendungsfeld, nämlich die Graphitelektrode zum Einschmelzen von  
Stahlschrott. In den folgenden Jahrzehnten wurde Nadelkoks wegen seiner guten  
15 Eigenschaften für die Herstellung hochwertiger Graphitelektroden und zugehöriger  
Nippel unentbehrlich. Die Herstellungskapazität für solche Nadelkokse blieb begrenzt  
und noch heute werden diese Kokse weltweit nur in wenigen Raffinerien produziert.  
Das entscheidende Verfahren zur Erzeugung dieser Kokse in den Raffinerien ist das  
Delayed-Coking-Verfahren. Wesentliche Merkmale und Auswirkungen dieses  
20 Verfahrens sind:

1. Aus der Reihe vergleichbarer Konversionsverfahren der Mineralölindustrie wie  
Fluid Coking oder Flexicoking-Verfahren (Definitionen siehe unten) kann nur mit  
dem Delayed-Coking-Verfahren Nadelkoks produziert werden.
- 25 2. Vorzugsweise für Graphitelektroden sind die nach diesem Verfahren hergestellten  
Kokse und deren Eigenschaften besonders wertvoll.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung war es daher, einen Rohstoff und ein Verfahren  
zum gemeinsamen Verkokern des Gemisches von Rohstoff wie viskosen Raffinerie-  
30 Rückständen oder wie Steinkohlenteeren und -pechen und eines kleinen Anteils  
geschnittener Kohlenstofffasern zu finden, die einen hochwertigen kohlenstofffaser-

verstärkten Koks, vorzugsweise einen modernen hochwertigen kohlenstofffaser-verstärkten Nadelkoks, ergeben.

5 Es war weiterhin ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung, einen hochwertigen kohlenstofffaser-verstärkten Koks, vorzugsweise einen modernen hochwertigen kohlenstofffaser-verstärkten Nadelkoks, in polygranularen Kohlenstoffkörpern zu verwenden.

10 Die Vorteile bestanden in der Auswahl günstiger Rohstoffe wie Raffinerie-Rückstände und in einer einfachen Mischtechnik von Kohlenstofffasern und von hochwertigen flüssigen Raffinerie-Rückständen sowie darin, dass das gemeinsame Verkoken von Kohlenstofffasern und Raffinerie-Rückstand im Delayed Coker nicht durch die Randbedingungen der Produktion (der Karbonisierung) der Kohlenstoffkörper bestimmt war.

15 Ein anderer Vorteil war die gute Dosierbarkeit des kohlenstofffaser-verstärkten Spezialkokes, der bei der Herstellung der Mischungen für die Grünfertigung der Kohlenstoffkörper mit den konventionellen Maßnahmen verarbeitet werden konnte und z. B. das Pilling von Fasern beim Einmischen vermied.

20 Dank des gemeinsamen Verkokens von Raffinerie-Rückstand und Kohlenstofffasern entstand ein kohlenstofffaser-verstärktes Kokskorn, welches qualitativ besser war als ein in einem Kohlenstoffkörper verkoktes Bindemittel mit darin enthaltenen Kohlenstofffasern.

Die Begriffe dieses Textes sind so zu verstehen:

- 25 ♦ Ein *Delayed Coker* ist eine Einrichtung einer Erdöl-Raffinerie in der hochmolekulare, viskose Rückstände verkocht werden (Delayed-Coking-Verfahren). Der Delayed Coker besteht im wesentlichen aus zwei Aggregaten, einem *Durchlauferhitzer* (Coker Furnace) und zwei abwechselnd beaufschlagten *Kokstrommeln* (Coker Drums). In einem Coker Furnace werden die Raffinerie-Rückstände bis höchstens 600°C, vorzugsweise jedoch bis ca. 550°C aufgeheizt. Die
- 30 Kokstrommeln werden mit einem Druck von höchstens 0,9 MPa betrieben.

- 5 ♦ Das *Fluid Coking* ist ein kontinuierlicher Prozess bei dem neben flüssigen Bestandteilen pelletähnliche feste Partikel in einem durch Dampf unterstützten Wirbelbett entstehen, aus dem die Partikel leicht abgezogen werden können. Die Partikel müssen nicht wie bei den Kokstrommeln des Delayed Coker aus einem größeren Koksverband mechanisch herausgeschnitten werden.
- 10 ♦ Das *Flexicoking-Verfahren* ist ein gegenüber dem Fluid Coking verbesserter Prozess. Die Verbesserung bezieht sich auf eine weitgehende Umsetzung der eingesetzten Rohstoffe in gasförmige Produkte, wozu Sauerstoff bzw. Dampf in die Vergasungsreaktoren eingeblasen werden. Nur ein kleiner Anteil der Rohstoffe wird in Koks umgesetzt.
- 15 ♦ Ein *Thermocracker* ist eine Einrichtung einer Erdöl-Raffinerie in der hochmolekulare Rückstände unter Einsatz von thermischer Energie aufgespalten werden (Thermal Cracking). Neben anderen gasförmigen und flüssigen Raffinerieprodukten entstehen hochmolekulare, viskose Rückstände, welche für die Weiterverarbeitung im Delayed Coker geeignet sind.
- 20 ♦ Das *FCC-Verfahren* (Fluidized-Catalytic-Cracking-Verfahren) ist ein Verfahren, in dem hochmolekulare Rückstände aus der Vakuumdestillation einer Raffinerie unter Verwendung von thermischer Energie und Katalysatoren in einem Wirbelbett (fluidized) aufgespalten werden. Neben anderen gasförmigen und flüssigen Raffinerie-Produkten entstehen hochmolekulare viskose Rückstände (slurries, decant oils), welche für die Weiterverarbeitung im Delayed Coker geeignet sind.
- 25 ♦ *Visbreaking* ist ein mildes Thermal Cracking, das bei niedrigem Druck stattfindet. Die auch hier verbleibenden hochmolekularen viskosen Rückstände sind für die Weiterverarbeitung in einem Delayed Coker geeignet.
- 30 ♦ PAN ist die Abkürzung für Polyacrylnitril. *PAN-Fasern* sind das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Kohlenstofffasern, die bei Temperaturen von bis zu 1400°C (HF-Typen) bzw. 2500°C (Hochmodul-(HM-)Typen) durchgeführt wird.
- ♦ Da PAN-Kunststofffasern bei Temperaturen über 200°C schmelzen, würden sie ohne weitere Vorkehrungen verklumpen, aneinander kleben und ihre Form verlieren. Um das zu verhindern, werden die Fasern in einem eigenen Verfahrensschritt *stabilisiert*, d.h. unter Sauerstoff wird das PAN zu einem unschmelzbaren

Leiterpolymer unter Abspaltung von insbesondere Blausäure (HCN) abgebaut. Daher wird auch von *oxidierten PAN-Fasern* gesprochen. Die Fasern schmelzen nicht mehr und behalten ihre Form.

- 5 ♦ Unbehandelte und frisch hergestellte Fasern – auch Kohlenstofffasern – haben eine Oberfläche, die durch die weitere Verarbeitung der Fasern geschädigt werden kann oder die für die vorgesehene Verwendung der Faser ungeeignet ist. Deshalb wird die Faseroberfläche oxidativ aktiviert und mit einem viskosen Mittel in einer dünnen Schicht bedeckt. Diese viskosen Mittel können sehr verschiedene Zusammensetzungen aufweisen und werden mit *Schlichte* bezeichnet.
- 10 ♦ DIN ist die Abkürzung für ein System deutscher Normen. Die Norm DIN 51909 legt die Bedingungen zur Bestimmung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Feststoffen fest. Die Norm DIN 51930 beschreibt die Herstellung der benötigten Probekörper.
- 15 Die Aufgaben wurden mit dem erfindungsgemäßen hochwertigen Koks dadurch gelöst, dass entsprechend dem Kennzeichen des Anspruchs 1 dieser Koks durch seine im Folgenden beschriebene Herstellung definiert ist.
- 20 Kohlenstofffasern oder stabilisierte Precursorfasern zur Bildung von Kohlenstofffasern wurden in den Strom der zulaufenden Einsatzstoffe für das Delayed-Coking-Verfahren eingemischt. Die Einsatzstoffe gehörten zur Gruppe der hocharomatischen Rückstände der Vakuumdestillation von Erdölprodukten, des Fluidized-Catalytic-Cracking Verfahrens, des Visbreaking, des Thermal Cracking oder der Ethylen-Pyrolyse. Die Gruppe umfasste auch hocharomatische Produkte aus der Steinkohlenverkokung wie etwa Weichpeche, die durch Destillation der hocharomatischen Rückstände der
- 25 Steinkohlen-Verkokung hergestellt wurden.
- Das Gemisch von Kohlenstofffasern oder stabilisierten Precursorfasern zur Bildung von Kohlenstofffasern wurde in einem dem Stand der Technik entsprechenden Delayed Coker verkokt.
- 30 Die Einsatzstoffe für Verkokungsverfahren, insbesondere für das Delayed Coking, wiesen einen Kohlenstoffrückstand von 15 bis 30 Prozent auf. Die übrigen



Bestandteilen dieser Einsatzstoffe verflüchtigten sich bei der Verkokung oder bei der darauf folgenden Calzinierung. Dabei wurden in einem Delayed Coker unter einem Gasdruck von 0,4 bis 1,4 MPa Temperaturen von 550°C und in einem Calzinierungs-Ofen (Drehrohrofen oder Tellerkalzinierer) deutlich höhere Temperaturen von bis zu 1500°C erreicht. Von den in einen Delayed Coker zulaufenden Einsatzstoffen blieben 15 bis 30 Gew.-% in Form von Grünkoks zurück.

Um den erfindungsgemäßen Koks zu erhalten, wurden höchstens vier Gewichtsprozent geschnittene Kohlenstofffasern oder acht Gewichtsprozent stabilisierte Precursorfaser zur Bildung von Kohlenstofffasern zu den Einsatzstoffen für den Delayed Coker gegeben. Um eine problemlose Dosierbarkeit der Kohlenstofffasern sicherzustellen, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Fasern in Form geschnittener Faserbündel dem Strom der Einsatzstoffe zuzumischen. Die Schnittlänge der Fasern betrug zwischen 1 mm und 30 mm.

Kohlenstofffasern sind auf Grund ihres hohen Elastizitätsmoduls spröde. Insbesondere Fasern des HM-Typs neigen bei mechanischer Behandlung zum Zerschneiden oder Abscheren. Aus diesem Grunde gibt man fast immer unmittelbar nach der Herstellung der Fasern sogenannte Schichten auf die Kohlenstofffasern. Die Schichten verbessern das Gleitverhalten der endlosen Fasern gegeneinander oder das Gleit- und Scherverhalten gegen dritte Körper oder Stoffe entscheidend. Bei den heute gängigsten endlosen Kohlenstofffasern auf PAN-Basis unterscheidet man Schichten, die im wesentlichen den Prozess der textilen Verarbeitung verbessern, oder Schichten, die im wesentlichen die Einbindung der Fasern in eine Kunststoffmatrix verbessern. Die Schichten haben einen Massenanteil von bis zu 0,5 Gew.-% der Fasern.

Im Gegensatz zur Verarbeitung der endlosen Kohlenstofffasern treten bei der Verarbeitung von kurz geschnittenen Kohlenstofffasern andere Gesichtspunkte in den Vordergrund. Da die Fasern schon kurz sind, sind sie unempfindlicher gegen Scherung beziehungsweise ist es auch unerheblich, ob sie zu einem geringen Anteil nochmals gekürzt werden. Dagegen ist die Dosierbarkeit wichtig. Kurze, ungeschlichtete oder mit wenig Schlichte versehene Kohlenstofffasern neigen beim Einmischen in trockene Körnungsgemische oder in pastöse bzw. viskose Gemische zum Pilling. Es entstehen

gewölleartige, sehr leichte, auch großvolumige Ansammlungen von Fasern, die in ihrem Inneren praktisch keine Anteile der mit ihnen zu mischenden Körnungsgemische oder pastösen bzw. viskosen Gemische enthalten. Kurze, ungeschlichtete oder mit wenig Schlichte versehene Kohlenstofffasern lassen sich im Prinzip schon, aber unter  
 5 produktionsmäßigen Anforderungen nicht gut, dosieren und nicht gut in die üblichen Gemische zur Herstellung von künstlichen Kohlenstoffprodukten einmischen.

Zur Verbesserung der Dosierbarkeit und der Einmischbarkeit wurden die Faserstränge mit deutlich mehr als 0,5 Gew.-% Schlichte versehen und dann auf die gewünschte  
 10 Länge geschnitten. Es entstanden kurze Faserbündel. Diese kompakten kurzen Bündel ließen sich gut dosieren und ähnlich wie eine Körnung schütten oder auf einer Vibrationsrinne transportieren. Auch das Einmischen in eine Kohlenstoffkörnung oder in ein pastöses bzw. viskoses Gemisch gelang ohne weiteres. Damit die kurzen Kohlenstofffasern in den aus den Gemischen herzustellenden polygranularen  
 15 Kohlenstoffkörpern ihre verstärkende Wirkung entfalten konnten, war es notwendig, die anteilig wenigen Fasern möglichst homogen zu verteilen. Es war also dafür zu sorgen, dass sich die kurzen, mit reichlich Schlichte versehenen Faserbündel während des Mischens mit der Kohlenstoffkörnung oder mit einem pastösen bzw. viskosen Gemisch auflösten. Dies gelang durch zwei Maßnahmen: Zum einen war die Schlichte so zu  
 20 wählen, dass sie unter erhöhter Temperatur erweichte oder niedrigviskos wurde, und zum anderen war das Einmischen in die Gemische bei erhöhter Temperatur vorzunehmen.

Beim Delayed-Coking-Verfahren war die erhöhte Temperatur der Einsatzstoffe  
 25 gegeben. Wurden nun die kurzen Bündel mit geschlichteten Fasern in die heißen Einsatzstoffe gegeben, so war das Erweichen der Schlichte in der Mischung durch die Auswahl der Schlichten aus den Gruppen der Wachse, insbesondere der Polyolefinwachse auf Basis von Polyethylen oder Polypropylen, der Montanwachse oder der durch Verestern von Fettalkoholen mit langkettigen Fettsäuren mit 12 bis 40  
 30 Kohlenstoffatomen synthetisch hergestellten Wachse, der Polyurethan-, Phenol-, Polyester- oder Epoxid-Harze, oder der niedrigviskosen Pechen oder in organischen

Lösungsmitteln gelösten Pechen gesichert. Beim Verkoken und Calzinieren wurde die Schlichte teilweise in Kohlenstoff umgesetzt. Der erfindungsgemäße im Delayed-Coking-Verfahren hergestellte Koks enthielt demnach einen geringen Anteil kurzer, gut verteilter Kohlenstofffasern.

5

In einem Delayed-Coker erreichen die Temperaturen üblicherweise maximal 550°C bei der Herstellung des Kokes. Ein solcher Koks enthält noch einen merklichen Anteil flüchtiger Bestandteile, weshalb er auch als Grünkoks bezeichnet wird. Um diesen Grünkoks in einen für die Herstellung von künstlichem Elektrographit günstigen Koks zu verwandeln, wird er bei Temperaturen bis zu 1400°C kalziniert. Dies geschieht in unterschiedlichen Aggregaten wie z. B. in einem Drehrohrkalzinierer, in einem Drehtellerkalzinierer, in einem Gaskalzinierer oder in einem Elektrokalinierer.

10

Kohlenstofffasern kosteten je Kilogramm auch bei mäßigem Eigenschaftsniveau wenigstens um den Faktor fünf bis zehn mehr als die polygranularen Kohlenstoffkörper aus Massenproduktionen. Selbst gegenüber Sondertypen von Feinkorn- oder Reaktorgraphiten waren sie um den Faktor zwei teurer. Man war also bemüht, den Anteil der Kohlenstofffasern in diesen polygranularen Kohlenstoffkörpern gering zu halten, wobei 20 Gew.-% eine Obergrenze darstellten.

20

Die Herstellung der polygranularen Kohlenstoffkörper erfolgte nach unterschiedlichen Verfahren. Graphitelektroden mit zugehörigen Verbindungsstücken (Nippeln) wurden mittels Extrusionsverfahren hergestellt. So hergestellte Körper hatten eine Vorzugsrichtung (Anisotropie), wobei längliche Bestandteile, also auch Kohlenstofffasern oder längliche Kokskörner mit darin enthaltenen Kohlenstofffasern in Extrusionsrichtung ausgerichtet waren.

25

Da die Kohlenstofffasern in Längsrichtung einen negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $-0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  hatten, hatten auch extrudierte Graphitelektroden und Nippel mit anteiligen Kohlenstofffasern oder mit erfindungsgemäßen Kokskörnern mit darin enthaltenen Kohlenstofffasern einen relativ

30

niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von höchstens  $0,15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Die erfindungsgemäßen kohlenstofffaser-verstärkten Kokse, isotrope wie auch vorzugsweise Nadelkokse, wurden zur Herstellung von polygranularen Kohlenstoffkörpern verwendet. Kohlenstofffasern zeichneten sich u. a. durch einen hohen Elastizitätsmodul, durch eine hohe Festigkeit und durch niedrige thermische Ausdehnungskoeffizienten in Faserlängsrichtung aus. Dabei bestanden durchaus graduelle Unterschiede in den Eigenschaften verschiedener Fasertypen. Die höchsten Elastizitätsmoduli fand man bei Fasern auf der Basis von Mesophasen-Pech, die höchsten Festigkeiten bei Kohlenstofffasern auf der Basis von PAN-Fasern und die höchsten thermische Ausdehnungskoeffizienten in Faserlängsrichtung bei isotropen Kohlenstofffasern auf der Basis von Pech. Die kohlenstofffaser-verstärkten Kokse und damit die zumindest anteilig daraus hergestellten polygranularen Kohlenstoffkörper wiesen nun Eigenschaften auf, die durch die enthaltenen Kohlenstofffasern geprägt waren. Günstige thermische Ausdehnungskoeffizienten, hohe Festigkeit oder verbesserter Elastizitätsmodul wurden bei Reaktorgraphiten, bei Feinkorngraphiten und bei Graphitelektroden und deren Nippeln auf Grund der enthaltenen erfindungsgemäßen kohlenstofffaser-verstärkten Kokse realisiert.

#### Beispiel:

Eine auf PAN basierende hochfeste Kohlenstofffaser vom Typ HF wurde mit 5 Gew.-% einer Polyurethan-Schlichte versehen. Der geschlichtete Faserstrang wurde in Abschnitte von 6 mm Länge geschnitten. Diese kurzen Faserbündel wurden in den zulaufenden Strom der Einsatzstoffe des Delayed Coker gegeben. Die Einsatzstoffe des Delayed Cokers waren hocharomatische Raffinerie-Rückstände aus dem Thermocracker. Nach intensiver Durchmischung der hocharomatischen Raffinerie-Rückstände mit den kurzen Faserbündeln betrug der Anteil der Kohlenstofffasern an der Gesamtmischung 1,5 Gew.-%. Beim Durchmischen lösten sich die Faserbündel auf und

es kam zu einer im wesentlichen homogenen Verteilung der Kohlenstofffasern in den hocharomatischen Raffinerie-Rückständen.

Der Strom der Gesamtmischung durchlief zunächst den kontinuierlich ablaufenden Aufheizprozess im Coker Furnace und danach den im Chargenbetrieb ablaufenden Anteil des Prozesses in der Kokstrommel. Die Gesamtmischung wurde im Coker Furnace kontinuierlich bis auf 550°C aufgeheizt, wobei sie einem Druck von 0,4 bis 0,5 MPa unterlag. Die Verweilzeit der Gesamtmischung betrug höchstens drei Minuten im Röhrensystem des Coker Furnace, wobei heißer Dampf die Förderwirkung im Röhrensystem unterstützte.

10

Die heiße Gesamtmischung wurde dann in die Kokstrommel gefördert. Vom Boden der Trommel her aufbauend setzte die über die Mesophase ablaufende Koksbildung ein, während die Flüchtigen zum Dom der Trommel entwichen und von dort über eine Destillationskolonne teilweise dem Coker wieder zugeführt wurden (anteiliges Recyclieren). Die Kokstrommel wurde meist bis auf eine Resthöhe von wenigen Metern am oberen Rand innerhalb von ca. 24 Stunden gefüllt. Dann wurde der Zustrom der heißen Gesamtmischung für diese Trommel unterbrochen und auf eine zweite, leer bereitstehende Trommel umgelenkt.

20

Inzwischen hatten sich die festen Bestandteile in der ersten Trommel so weit verfestigt, dass man von Grünkoks sprach. Die Art der hocharomatischen Raffinerie-Rückstände und die Fahrweise des Delayed Cokers bestimmten die Qualität des entstehenden Kokses, vorzugsweise Nadelkokses, der erfindungsgemäß Kohlenstofffasern enthielt. Dieser Grünkoks wurde gemäß dem Stand der Technik aus der Trommel ausgebaut.

25

Grünkoks eignete sich für die Herstellung polygranularer Kohlenstoffkörper noch nicht. Daher wurde dieser Grünkoks nachträglich auf Temperaturen von bis zu 1400 °C aufgeheizt (calziniert). Der calzinierte Koks wurde nach DIN 51930 zu Probekörpern verarbeitet, an denen in Extrusionsrichtung nach DIN 51909 ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von höchstens  $0,15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  festgestellt wurde.

## Patentansprüche

1. Kohlenstofffaser-verstärkter Koks, vorzugsweise Nadelkoks, der durch gemeinsames Verkoken des Gemisches eines kleinen Anteils geschnittener Kohlenstofffasern und von viskosen Raffinerie-Rückständen oder von Steinkohlenteeren und -pechen entstand,  
 5 hergestellt durch  
 Einmischen der Kohlenstofffasern oder stabilisierter Precursorfasern zur Bildung von Kohlenstofffasern in den Strom der zulaufenden Einsatzstoffe für das Delayed-Coking-Verfahren, wobei die Einsatzstoffe aus der Gruppe der hocharomatischen Rückstände der Vakuumdestillation, des Visbreaking, des Fluidized-Catalytic-Cracking-Verfahrens, des Thermocrackens, der Ethylen-Pyrolyse oder aus der Steinkohlenverkokung bzw. durch Destillation der hocharomatischen Steinkohlen-Rückstände hergestellten Weichpeche bestehen,  
 10 und durch Verkoken dieses Gemisches in einem dem Stand der Technik entsprechenden Delayed Coker.
2. Kohlenstofffaser-verstärkter Koks, vorzugsweise Nadelkoks nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass  
 20 die in einen Delayed Coker zulaufenden Einsatzstoffe höchstens vier Gewichtsprozent geschnittene Kohlenstofffasern oder acht Gewichtsprozent stabilisierte Precursorfasern zur Bildung von Kohlenstofffasern enthalten.
3. Kohlenstofffaser-verstärkter Koks, vorzugsweise Nadelkoks nach den Ansprüchen 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, dass  
 25 die in einen Delayed Coker zulaufenden, geschnittenen Kohlenstofffasern oder stabilisierte Precursorfasern zur Bildung von Kohlenstofffasern eine Länge von 1 bis 30 mm haben.
- 30 4. Kohlenstofffaser-verstärkter Koks, vorzugsweise Nadelkoks nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass

die in einen Delayed Coker zulaufenden, geschnittenen, entweder oberflächen-oxidierten oder nicht oberflächenoxidierten Kohlenstofffasern oder stabilisierten Precursorfasern zur Bildung von Kohlenstofffasern

\* nicht mit einer Schlichte,

5 \* mit einer Schlichte aus der Gruppe der Schichten zur Erfüllung der Aufgaben in verschiedenen textilen Prozessen,

\* mit einer Schlichte aus den Gruppen der

\* der Wachse, insbesondere Polyolefinwachse auf Basis von Polyethylen oder Polypropylen,

10 \* der Montanwachse oder durch Verestern von Fettalkoholen mit langkettigen Fettsäuren mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen synthetisch hergestellten Wachse,

\* der Polyurethan-, Phenol-, Polyester- oder Epoxid-Harze oder

\* der niedrigviskosen Pechen oder in organischen Lösungsmitteln gelösten Pechen versehen sind.

15

5. Kohlenstofffaser-verstärkter Koks, vorzugsweise Nadelkoks, nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4

dadurch gekennzeichnet, dass dieser Koks mittels eines Drehrohrkalzinierers, eines Drehtellerkalzinierers, eines Gaskalzinierers oder eines Elektrokalinierers kalziniert

20

ist.

6. Kohlenstofffaser-verstärkter Koks, vorzugsweise Nadelkoks, nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5

dadurch gekennzeichnet, dass

25

weniger als 20 Gewichtsprozent Kohlenstofffasern darin enthalten sind.

7. Kohlenstofffaser-verstärkter Koks, vorzugsweise Nadelkoks, nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6

dadurch gekennzeichnet, dass

30

der an nach DIN 51930 hergestellten Probekörpern in Extrusionsrichtung und nach DIN 51909 gemessene thermische Ausdehnungskoeffizient des Kokses Werte von

höchstens  $0,15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  hat.

- 5 8. Verwendung der kohlenstofffaser-verstärkten Kokse, vorzugsweise Nadelkokse, nach den Ansprüchen 1 bis 7 in polygranularen amorphen oder graphitierten Kohlenstoffkörpern mit mindestens 70Gew.-% Kohlenstoff, nämlich in Kohlenstoffelektroden sowie in zugehörigen Verbindungsstücken (Nippeln), in Feinkorn- und in Reaktorgraphiten, in Hochofensteinen oder in Kathoden und Anoden für die Aluminium-Schmelzflusselektrolyse.



### **Zusammenfassung**

Einige Eigenschaften von polygranularen Kohlenstoffkörpern können dadurch  
5 verbessert werden, dass in die Rezepturen zur Herstellung solcher Körper geringe  
Anteile von Kohlenstofffasern aufgenommen werden. Das Einbringen von  
Kohlenstofffasern in die grüne Mischung erwies sich jedoch als schwierig. Daher wurde  
ein erfindungsgemäßer, hochwertiger Koks, vorzugsweise Nadelkoks, zur Herstellung  
der polygranularen Kohlenstoffkörper verwendet. Dieser erfindungsgemäße,  
10 hochwertige Koks enthält die Kohlenstofffasern schon durch die Art seiner Herstellung  
im Delayed Coker einer Raffinerie. Das Einmischen eines solchen Kokses in die grüne  
Mischung entspricht in allen wesentlichen Details der sicher beherrschten Verarbeitung  
anderer Nadelkokse.